

# DERWENT PUBLICATIONS LTD.

<p>84-057086/10 DURRWACHER FA DODUCO 28.08.82-DE-232097 (01.03.84) C23c-11/10 H01h-01/06 Tungsten contact with corrosion resistant layer - of recrystallised coarse tungsten grains</p>	<p>103 M13 V03 X22 DURE 28.08.82 *DE 3232-097-A</p>	<p>L(3-A1A) M(13-D3) 049</p>
<p>C84-024171 The tungsten contact piece is heat treated at 1080-1160 (pref. 1120) °C, pref. for 5-20 mins., in a carburising atmos. pref. having a carbon level of 0.2-0.6%. The resulting contact piece has a tungsten surface layer which has been recrystallised to form enlarged crystallites (pref. elongated crystallites with their longitudinal axes perpendicular to the contact surface).</p>		<p>holder made of ceramic (esp. alumina) during heat treatment. The carburising atmos. is pref. an endothermic atmos. of natural gas or propane. The resulting recrystallised tungsten layer is 5-30 (pref. 10-20) µ thick. (16pp1501 TSDwgNo0/2).</p>
<p><u>USE/ADVANTAGE</u> The contact piece is useful as an interruptor contact for ignition devices of Otto engines. The surface layer has good resistance to corrosion by ammonia-contg. atmospheres, is produced at lower temps. than prior art tungsten carbide layers and can be produced simultaneously with brazing of the contact to a support.</p> <p><u>DETAILS</u> Pref. the contact piece is placed on a brazing metal insert on a metal support and the assembly is held by a</p>		<p>DE3232097-A</p>

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

⑬ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 32 32 097 A 1**

⑤① Int. Cl. 3:  
**C 23 C 11/10**  
H 01 H 1/06

⑳ Aktenzeichen: P 32 32 097.3  
㉔ Anmeldetag: 28. 8. 82  
㉕ Offenlegungstag: 1. 3. 84

DE 32 32 097 A 1

㉑ Anmelder:  
Doduco KG Dr. Eugen Dürrwächter, 7530 Pforzheim,  
DE

㉒ Erfinder:  
Mayer, Ursula, Dipl.-Phys. Dr., 7530 Pforzheim, DE;  
Stempel, Günter, 7531 Eisingen, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren zur Erzeugung einer korrosionshemmenden Deckschicht auf Kontaktstücken aus Wolfram und nach diesem Verfahren hergestelltes Kontaktstück

Es wird beschrieben, wie durch Behandlung von Wolframkontaktstücken in karburierender Atmosphäre bei Temperaturen zwischen 1080° C und 1160° C eine korrosionshemmende Deckschicht erzeugt werden kann.  
(32 32 097)

DE 32 32 097 A 1

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

PATENTANWÄLTE

3232097

**DR. RUDOLF BAUER · DIPL.-ING. HELMUT HUBBUCH**  
**DIPL.-PHYS. ULRICH TWELMEIER**

WESTLICHE 28 - 31 (AM LEOPOLDPLATZ)  
D-7530 PFORZHEIM (WEST-GERMANY)  
☎ (0 72 31) 10 22 90/70 - TELEGRAMME PATMARK

16. Juli 1982 III/Be

DODUCO KG Dr. Eugen Dürrwächter, 7530 Pforzheim

---

"Verfahren zur Erzeugung einer korrosions-  
hemmenden Deckschicht auf Kontaktstücken  
aus Wolfram und nach diesem Verfahren herge-  
stelltes Kontaktstück"

---

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Erzeugung einer korrosions-  
hemmenden Deckschicht auf Kontaktstücken  
aus Wolfram durch Wärmebehandeln der Kontaktstücke  
in einer karburierenden Atmosphäre, dadurch gekenn-  
5 zeichnet, daß die Wärmebehandlung bei Temperaturen  
zwischen 1080° C und 1160° C erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß die Dauer der Wärmebehandlung  
10 zwischen 5 und 20 Minuten liegt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch  
gekennzeichnet, daß die Wärmebehandlung in  
einer karburierenden Atmosphäre mit einem Kohlen-  
15 stoffpegel zwischen 0,2 % und 0,6 % erfolgt.

20.08.82

3232097

- 2 -

4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärmebehandlung bei einer Temperatur von ca. 1120°C erfolgt.

5

5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die mit einer korrosionshemmenden Deckschicht zu versehenen Oberflächenbereiche der Kontaktstücke während der Wärmebehandlung der karburierenden Atmosphäre frei ausgesetzt werden.

10

6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die karburierende Atmosphäre endotherm aus Erdgas oder aus Propan erzeugt wird.

15

7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche zur Erzeugung einer korrosionshemmenden Deckschicht auf Kontaktstücken, welche zum Auflöten auf metallische Kontaktträger bestimmt sind, dadurch gekennzeichnet, daß die Kontaktstücke vor der Wärmebehandlung unter Zwischenfügung von Lotmetall auf ihre Kontaktträger aufgelegt werden.

20

25

8. Elektrisches Kontaktstück aus Wolfram mit einer korrosionshemmenden Deckschicht, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht aus

28.08.82

3232097

- 3 -

Wolfram besteht und sich gegenüber dem restlichen Kontaktstück durch deutlich vergrößerte Wolframkristallite infolge Umkristallisierung des Wolframs auszeichnet.

5

9. Elektrisches Kontaktstück nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht zwischen 5  $\mu\text{m}$  und 30  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise zwischen 10  $\mu\text{m}$  und 20  $\mu\text{m}$  dick ist.

10

10. Elektrisches Kontaktstück nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Wolframkristallite in der Deckschicht eine längliche Gestalt aufweisen und mit ihrer Längsrichtung senkrecht zur Kontaktoberfläche orientiert sind.

15

28.08.82

3232097

- 4 -

Beschreibung:

Ausgangspunkt der Erfindung ist ein Verfahren mit den Merkmalen des Oberbegriffs des Patentanspruchs 1. Ein solches Verfahren ist aus dem Aufsatz "On the properties of Tungsten Contacts with Thin Layer of Tungsten Carbide on the Contact Surface" von Yoshihiro Umeda und Masato Fujii in Nippon Tungsten Review 4 (1971) 18-25 und aus dem Aufsatz "The Corrosion Resistance of Tungsten Contacts in Ammonia Gas Atmosphere" von Shinya Honda, Masati Fuji und Naomi Sugita, Veröffentlichung der Nippon Tungsten Co. Ltd., Tokyo 1976, bekannt.

Die Autoren haben Wolframkontaktstücke, welche vor allem als Unterbrecherkontakte in Zündeinrichtungen für Ottomotoren benötigt werden, in Graphitpulver eingebettet und ein bis drei Stunden lang bei Temperaturen zwischen 1200° C und 1400° C unter Wasserstoffgas behandelt. Das Wasserstoffgas bildet mit dem Graphitpulver Methan und dieses karburiert die Wolframkontaktstücke. Es zeigte sich, daß man Deckschichten aus Wolframkarbid erhielt, deren Dicke zwischen etwa 1 µm und 8 µm lag und weniger von der Behandlungsdauer als von der Behandlungstemperatur abhing. Bei den Kontaktstücken, welche bei 1300° C und höher karburiert worden waren, zeigte



sich eine deutliche Verminderung der Korrosionsanfälligkeit in feuchter Luft. Eine Verminderung der Korrosionsanfälligkeit wurde auch gegenüber dem Angriff von Ammoniak enthaltender Atmosphäre beobachtet, doch vermerken die Autoren, daß selbst bei einer Karburierung bei einer Temperatur von 1400° C, welche bei den Untersuchungen der dicksten Wolframkarbiddeckschichten lieferte, die Korrosionsanfälligkeit gegen ammoniakhaltige Luft so groß ist, daß die Verwendung karburierter Wolframkontaktstücke unter solchen Umgebungsbedingungen nicht empfohlen werden kann.

Untersuchungen im Hause der Anmelderin, denen die Aufgabe zugrunde lag, das Korrosionsverhalten von Wolfram-Zündkontakten für Ottomotoren gegenüber ammoniakalischen Angriff zu verbessern, haben diesen Sachverhalt bestätigt. Umso überraschender war es, daß die Erfinder völlig unerwartet herausfanden, daß man einen wirksamen Schutz von Wolframkontaktstücken vor ammoniakalischem Angriff bei einer Wärmebehandlung der Kontaktstücke in karburierender Atmosphäre bereits bei Temperaturen erreicht, die deutlich unter 1200° C liegen, nämlich bei Temperaturen zwischen 1080° C und 1160° C, vorzugsweise bei 1120° C. Eine Erklärung für den Erfolg des erfindungsgemäßen Behandlungsverfahrens kann noch nicht mit

28.08.83

3232097

- 6 -

Sicherheit angegeben werden. Während Wolframkontaktstücke, die bei 1300° C bis 1400° C bis zu drei Stunden lang in Graphitpulver und unter Wasserstoffgas behandelt wurden, eine sowohl mit dem Lichtmikroskop als auch durch Mikrohärteprüfungen nachweisbare, einige µm dicke Wolframkarbidschicht aufwiesen, ist bei den erfindungsgemäß behandelten Wolframkontaktstücken eine Wolframkarbidschicht weder mit dem Lichtmikroskop noch mit dem Rasterelektronenmikroskop noch mittels Mikrohärteprüfung anhand einer Härtesteigerung nachzuweisen. Man konnte allerdings durch Beobachtung mit dem Rasterelektronenmikroskop erkennen, daß bei den erfindungsgemäß behandelten Wolframkontaktstücken in einer bis zu etwa 30 µm dicken Oberflächenschicht eine Umkristallisation des Wolframs erfolgt ist, die mit erkennbarem Kornwachstum einhergeht. Das Kornwachstum geht von der Oberfläche aus und führt zur Ausbildung von länglichen Einkristallen in der Deckschicht, welche im wesentlichen mit ihrer Längsrichtung senkrecht zur Kontaktfläche verlaufen.

Durch die Umkristallisation wird eine in sich geschlossene Deckschicht erzeugt, welche anscheinend für den unerwartet guten Korrosionsschutz verantwortlich ist.

28.08.82

3232097

- 7 -

Daß die Ausbildung der korrosionshemmenden Deckschicht nicht nur eine Folge der Wärmebehandlung ist, sondern auch dem Einfluß der karburierenden Atmosphäre zuzuschreiben ist, wird durch eine Beobachtung belegt, wonach ein Wolframkontaktstück, welches während der Wärmebehandlung auf einer Unterlage flächig aufliegt, sodaß der Zutritt des karburierenden Gases behindert ist, an seiner Unterseite eine korrosionshemmende Deckschicht nur unzureichend oder garnicht ausgebildet. Es wird deshalb bevorzugt, die Oberflächenbereiche der Kontaktstücke, welche einen Korrosionsschutz erhalten sollen, dem karburierenden Gas frei auszusetzen, nicht aber den sonst bei der Karburierung von Wolfram üblichen Weg zu gehen, die Kontaktstücke in Graphitpulver einzubetten und die Behandlung in einer mit dem Graphit reagierenden Wasserstoffatmosphäre vorzunehmen. Die karburierende Atmosphäre wird vorzugsweise endotherm aus Erdgas oder aus Propan erzeugt.

Gute Ergebnisse werden erzielt bei Wärmebehandlungsdauern zwischen 5 und 20 Minuten und bei Kohlenstoffpegeln zwischen 0,2 % und 0,6 %.

Die Träger (Platten, Schalen oder Lehren), auf denen die Kontaktstücke bei der Wärmebehandlung liegen, können aus keramischem Material, vor allem aus Aluminiumoxid, bestehen, doch ist darauf zu achten, daß diese keine Substanzen ausgast, die die Ausbildung der korrosionshemmenden Deckschichten

3232097

3232097

- 8 -

beeinträchtigen oder gar die Korrosion des Wolframs fördern. Vorzugsweise werden Träger aus Graphit verwendet, denn Graphit fördert die Ausbildung der korrosionshemmenden Deckschicht auch dort, wo die Kontaktstücke auf dem Graphitträger aufliegen.

Kontaktstücke aus Wolfram werden üblicherweise auf einen metallischen Träger (z.B. auf einen Kontakt-  
 hebel) aufgelötet verwendet. Die Unterseite, mit welcher die Wolframkontaktstücke auf ihren metallischen Träger aufgelötet werden, benötigt keine korrosionshemmende Deckschicht. Es ist daher besonders vorteilhaft, den Lötvorgang und die Behandlung zur Erzeugung der Deckschicht zu einem einheitlichen Arbeitsgang zusammenzufassen und auf den Träger, insbesondere eine Graphitlehre, jeweils zuunterst den metallischen Kontaktträger (z. B. einen Kontakthebel), darauf ein mit seiner Arbeitstemperatur auf die vorgesehene Wärmebehandlungstemperatur abgestimmtes Lotmetall, vorzugsweise in Form eines Lotplättchens, und darauf schließlich das Wolframkontaktstück aufzulegen und diese Anordnung der Wärmebehandlung in karburierender Atmosphäre zu unterziehen. Auf diese Weise ist die Erzeugung der korrosionshemmenden Deckschicht kaum mit zusätzlichen Kosten verbunden, denn zum Löten wird ohnehin ein Ofen mit Schutzgasatmosphäre benötigt. Vorteilhaft ist bei diesem Verfahren auch, daß die korrosionshemmende Deckschicht genau dort

entsteht, wo sie wirklich benötigt wird, nämlich auf der kontaktgebenden Oberfläche, welche bei der Wärmebehandlung vom karburierenden Gas frei umströmt werden kann, nicht aber auf der Lötseite, wo sie u.U. die Festigkeit der Lötverbindung beeinträchtigen könnte.

Das Erscheinungsbild der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Kontaktstücke weist somit eine Deckschicht aus Wolfram auf, in welcher die Wolframkristallite im Vergleich mit dem restlichen Kontaktstück infolge einer durch das Behandlungsverfahren erfolgten Umkristallisierung deutlich vergrößert sind. Für einen wirkungsvollen Korrosionsschutz sollte diese Deckschicht zwischen 5 µm und 30 µm, vorzugsweise zwischen 10 µm und 20 µm dick sein. Augenscheinlich wachsen die Kristallite der Deckschicht von der Oberfläche ausgehend in das Wolframkontaktstück hinein und bieten das Erscheinungsbild einer Stengelkristallisation.

Wolframkontaktstücke haben zumeist die Gestalt von Plättchen, welche aus pulvermetallurgisch hergestellten und durch Hämmern und/oder Ziehen verdichteten und verfestigten Stäben durch Schneiden gewonnen werden. Sie besitzen daher üblicherweise eine Textur, welche senkrecht zur Kontaktoberfläche verläuft. In Richtung dieser Textur sind vorzugsweise auch die Kristallite der erfindungsgemäßen Deckschicht orientiert.

28.08.82

3232097

- 10 -

Beispiel 1:

Pulvermetallurgisch hergestellte Kontaktplättchen aus Wolfram mit einer senkrecht zur Kontaktoberfläche verlaufenden Textur werden in einer Lötlehre aus Graphit jeweils unter Zwischenfügung eines Plättchens aus einem Hartlot auf einen metallischen Kontaktträger aufgelegt und für die Dauer von 8 Minuten bei einer Temperatur von ca. 1120° C in einer karburierenden Atmosphäre mit einem Kohlenstoffpegel von ca. 0,25 % behandelt. Die behandelten Kontaktstücke weisen an der Kontakt- oberfläche eine zwischen 13 µm und 17 µm dicke Deckschicht aus länglichen, in Richtung der ursprünglichen Textur des Wolframkontaktstücks orientierten Wolframkristalliten auf, die das Erscheinungsbild einer Stengelkristallisation zeigen.

Die aufgelöteten Wolfram-Kontaktstücke wurden dem folgenden Korrosionstest unterzogen: In einem Exsikkator mit 20 l Inhalt wurde ein 50 ml-Kolben mit 1-%iger  $\text{NH}_4\text{OH}$ -Lösung aufgestellt. Der Bodenraum des Exsikkators enthielt gesättigte Ammoniumsulfatlösung (440g  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  auf 0,5 l destilliertes Wasser), über welcher sich im Exsikkator eine relative Feuchte von 81 % einstellt. In diese ammoniakhaltige Atmosphäre wurden die Wolframkontaktstücke bei Raumtemperatur (20°C) eingebracht.

Der Korrosionstest zeigte die korrosionshemmende Wirkung der erzeugten Deckschicht: Nach einer Einwirkungsdauer der ammoniakhaltigen Atmosphäre von 168 Stunden blieben die Kontaktoberflächen blank

und zeigten keine Anlauffarben.

Beispiel 2:

5 Wie Beispiel 1, jedoch erfolgt die Behandlung in  
einer karburierenden Atmosphäre mit einem Kohlen-  
stoffpegel von ca. 0,35 % für die Dauer von ca.  
16 Minuten. Die behandelten Kontaktstücke weisen  
eine zwischen 17  $\mu\text{m}$  und 20  $\mu\text{m}$  dicke Deckschicht  
10 auf, welche auch durch einen/168 Stunden dauernden  
Korrosionstest wie im Beispiel 1 beschrieben nicht  
angegriffen wird.

Beispiel 3:

15 Wie Beispiel 1, jedoch erfolgt die Behandlung in  
einer karburierenden Atmosphäre mit einem Kohlen-  
stoffpegel von 0,4 %. Die behandelten Kontaktstücke  
weisen eine zwischen 17  $\mu\text{m}$  und 20  $\mu\text{m}$  dicke Deck-  
20 schicht auf, welche auch durch einen 168 Stunden  
dauernden Korrosionstest wie im Beispiel 1 beschrieben  
nicht angegriffen wird.

Das beigefügte Bild 1 zeigt eine rasterelektronen-  
mikroskopische Aufnahme des Gefüges eines solchen  
25 Wolframkontaktstückes in 1100-facher Vergrößerung,  
und Bild 2 zeigt in gleicher Vergrößerung zum Ver-  
gleich das Gefügebild eines unbehandelten Wolfram-  
kontaktstückes.

30 Beispiel 4:

Pulvermetallurgisch hergestellte Kontaktplättchen

323209/

aus Wolfram mit einer senkrecht zur Kontaktober-  
fläche verlaufenden Textur werden flach auf eine  
Graphitplatte aufgelegt und für die Dauer von 8  
Minuten in einer karburierenden Atmosphäre mit  
5 einem Kohlenstoffpegel von ca. 0,25 % bei einer  
Temperatur von ca. 1100° C behandelt. Die behandelten  
Plättchen zeigten eine Deckschicht aus länglichen,  
in Richtung der ursprünglichen Gefügetextur  
orientierten Wolframkristalliten, die das Erscheinungs-  
10 bild einer Stengelkristallisation zeigen. Die Deck-  
schicht war an der Oberseite der Kontaktplättchen,  
die dem freien Gasstrom des karburierenden Gases  
ausgesetzt war, zwischen 10 µm und 15 µm dick, an  
der Unterseite weniger dick. Der Korrosionstest gemäß  
15 Beispiel 1 ergab, daß nach einer Einwirkungsdauer  
von 24 Stunden die Kontaktplättchen noch beidseitig  
blank und frei von Anlauffarben waren, daß nach einer  
Einwirkungsdauer von 48 Stunden die Oberseiten  
aller Kontaktplättchen und die Unterseiten von zwei  
20 Dritteln der Kontaktplättchen blank und frei von An-  
lauffarben waren, während die Unterseiten des rest-  
lichen Drittels im Zentrum angelaufen waren. Nach  
einer Einwirkungsdauer von 168 Stunden zeigte  
lediglich die Hälfte der Kontaktplättchen im Zentrum  
25 ihrer Unterseiten Anlauffarben, im übrigen waren  
die Kontaktplättchen glatt und ohne Anlauffarben.

Beispiel 5:

30 Wie Beispiel 4, jedoch wurden die Kontaktplättchen  
so auf eine mit durchgehenden Bohrungen versehene  
Graphitplatte gelegt, daß die Kontaktplättchen



jeweils mittig auf diesen Bohrungen lagen und das karburierende Gas durch diese Bohrungen das Zentrum der Unterseite der Kontaktplättchen erreichen konnte. Die behandelten Kontaktplättchen wiesen eine Deckschicht auf, die beidseitig zwischen 10  $\mu\text{m}$  und 15  $\mu\text{m}$  betrug. Nach Durchführen des beschriebenen Korrosionstests über 168 Stunden Dauer waren die Kontaktplättchen beidseitig blank und frei von Anlauffarben.

Beispiel 6:

Wie Beispiel 4, jedoch wurden die Kontaktplättchen zur Behandlung auf eine Platte aus keramischem Werkstoff aufgelegt. Auf der Oberseite bildete sich eine zwischen 10  $\mu\text{m}$  und 15  $\mu\text{m}$  dicke, umkristallisierte Wolframdeckschicht aus, welche dem beschriebenen Korrosionstest über eine Dauer von 48 Stunden standhielten, ohne Anlauffarben zu zeigen. Die Unterseite der Kontaktplättchen zeigte jedoch in allen Fällen bereits nach einer Eintauchzeit von 24 Stunden rotblaue Anlauffarben und nach 48 Stunden eine verstärkte Korrosion mit blaugrauen Anlauffarben. Nach einer Einwirkungsdauer von 72 Stunden zeigten einige Kontaktplättchen darüberhinaus leichte Anlaufstellen auf der Oberseite, was auf ein Übergreifen der Korrosion von der Unterseite auf die Oberseite zurückzuführen sein dürfte.

20.05.82

3232097

- 14 -

Vergleichsbeispiel:

5 , Pulvermetallurgisch hergestellte Kontaktplättchen  
aus Wolfram mit einer senkrecht zur Kontaktober-  
fläche verlaufenden Textur werden in Graphitpulver  
eingebettet für die Dauer von 3 Stunden unter  
Wasserstoffgas bei einer Temperatur von 1400° C  
behandelt. Es entsteht auf den Kontaktplättchen  
allseitig eine ca. 4 µm dicke, lichtmikroskopisch und  
durch Mikrohärteprüfung nachweisbare Wolframkarbid-  
deckschicht, welche jedoch in dem beschriebenen  
10 Korrosionstest bereits nach einer Einwirkungsdauer  
von 1-2 Tagen deutliche Korrosionserscheinungen  
zeigt.

Nummer: 32 32 097  
Int. Cl.<sup>3</sup>: C 23 C 11/10  
Anmeldetag: 28. August 1982  
Off nlegungstag: 1. März 1984

Bild 1

BEST AVAILABLE COPY

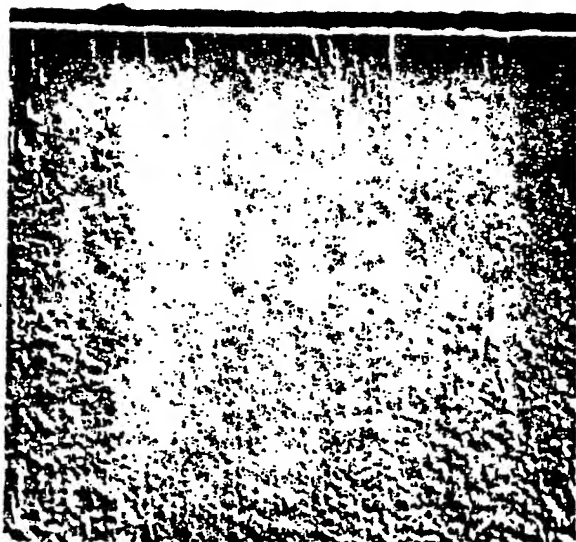
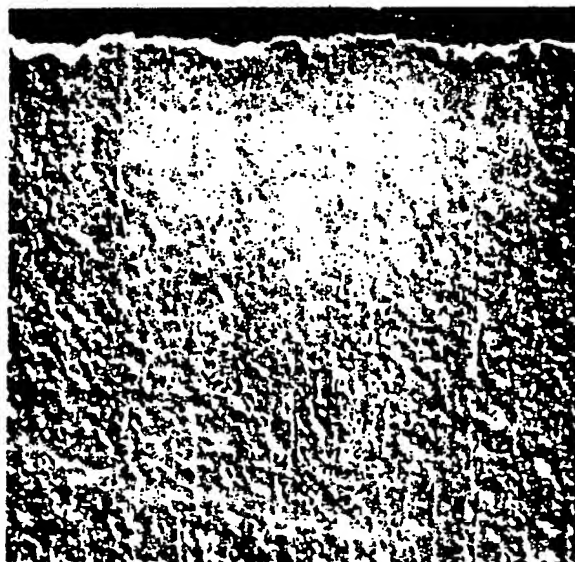


Bild 2



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**